

03-1119-P-FPR

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-290559

⑮ Int.Cl.⁴

A 61 C 8/00

識別記号

庁内整理番号

⑯ 公開 昭和63年(1988)11月28日

Z-6859-4C

審査請求 未請求 発明の数 1 (全1頁)

⑰ 発明の名称 複合インプラント

⑱ 特 願 昭62-125171

⑲ 出 願 昭62(1987)5月21日

⑳ 発 明 者 丸 山 剛 郎 兵庫県西宮市鷺林寺南町8-7

㉑ 出 願 人 株 式 会 社 ク ラ レ 岡山県倉敷市酒津1621番地

㉒ 代 理 人 弁 理 士 本 多 堅

Maryama

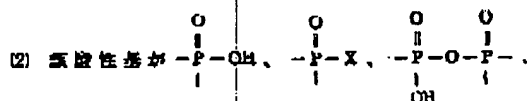
明 細 書

1. 発明の名称

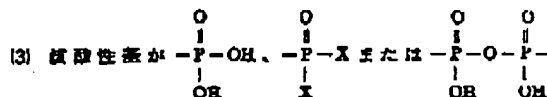
複合インプラント

2. 特許請求の範囲

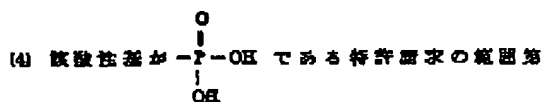
(1) 生体と接触する面がリン酸カルシウム層であり、該層の内部に金属基体が設けられた複合インプラントであつて、該リン酸カルシウム層と金属基体ととは少なくとも酸性基を有する(メタ)アクリル系モノマー単位を一側単位とする重合体層によつて固定された複合インプラント。



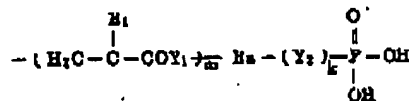
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{COOH} \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{X} \end{array}$ または $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}- \end{array}$ (ただし、Xはハロゲンを表す) である特許請求の範囲第1項記載の複合インプラント。



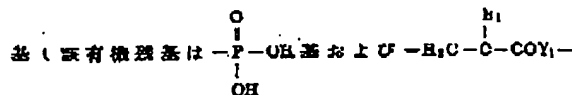
である特許請求の範囲第2項記載の複合インプラント。



(5) 該(メタ)アクリル系モノマー単位が一般式



(ただし、M₁は水素原子またはメチル基を表わし、H₂は炭素数2~4の(m+1)個の有機基



基を有しない)を表わし、Y₁およびY₂はそれぞれO、SまたはNxb (Hbは水素原子または炭素

-309-

1/13/05, EAST Version: 2.0.1.4

BEST AVAILABLE COPY

特開昭63-290559(2)

第1～4のアルキルを炭素 m を炭素 n 、 m は1～4の整数、 k は0または1を炭素 n で表わされるモノマー単位である特許請求の範囲第4項記載の複合インプラント。

(6) 同一形式において m が1である特許請求の範囲第5項記載の複合インプラント。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は生体用複合インプラント、とくに、人工歯冠を装着するために歯槽骨に埋入する歯科用インプラントに関する。

(従来の技術)

複合インプラントとして代表的な歯科インプラントに關してはすでにいくつかのものが実用化されている。たとえば、生体にたいし不活性なアルミナやチタンを材料とし、これをねじ込み方式等顎骨内に植立可能な種々の形態に加工したものである。また、生体親和性の大きいカルシウムヒドロキシアパタイトセラミックスを材料とし、骨との直接ゆ着により植立を計ったタイプのものもあ

る。しかしながら、これらの歯科インプラントはいずれもつぎのような問題点がある。すなわち前者は顎骨内に機械的な力のみで保持されており長期間使用すると脱落し易い。また後者の歯科インプラントは上記のように骨とゆ着する性質をもつが、埋入後支台部が口腔内に突出しているため安静状態が保たれ難く、動揺をきたし、骨とのゆ着が阻害され、前述の歯科インプラントと同様に脱落し易い。これにたいし上記歯科インプラントを改良したものとして、埋設型の歯科インプラントが提案されている〔ジョン・アール・スミス(John, B. Smith)、アメリカン・ジャーナル・オブ・オルソドンタイツタス(Am. J. Orthod.) 75, 618 (1979)、特開昭55-13654〕。該歯科インプラントは、中空の金属またはセラミックスに生体親和性の大きいカルシウムヒドロキシアパタイトのリン酸カルシウムまたは生体活性ガラスが被覆されたものから成りたつており、術式として、第一回の手術で該歯科インプラントは顎骨内粘膜下に埋入され、該インプラントと骨とが完全にゆ

着した後第2回の手術で支台の合着がなされるものである。該歯科インプラントに対しリン酸カルシウムまたは生体活性ガラスと金属とは浸漬、焼付け等によりガラスで合着する方法が報告されているが(特開昭53-118745、日本歯科評論、No.512、187～197(1985))、このようにガラスで合着した歯科インプラントは、長期間使用していると接合部のガラスが溶出し、リン酸カルシウムまたは生体活性ガラスと金属との剥離がおこる。歯科インプラントでのリン酸カルシウムと金属との合着に対する他の方法としてプラズマ等による溶射(特開昭63-28997、特開昭62-34558等)、エポキシ樹脂による接着(特公昭62-3121)等が提案されている。しかしながら前者では、上記ガラスによる合着の場合と同様に長期間使用しているとリン酸カルシウムと金属との剥離がおこる。また後者の場合にはとくに生体内においてリン酸カルシウムおよび金属にたいするエポキシ樹脂の接着強度は小さく歯科インプラントとして使用することは難しい。また、エポキ

シ樹脂の生体内での毒性も問題となる。

(発明が解決しようとする問題点)

したがって、本発明が解決しようとする問題点は、リン酸カルシウムからなる外層と内部の金属基体とが強固に固定された複合インプラントを得ることである。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らはかかる問題点を解決するための鋭意検討した結果、以下に述べる本発明に到達した。すなわち、本発明はリン酸カルシウムからなる外層とその内部にある金属基体とが毒性薬を有する(メタ)アクリル系モノマー単位を一種或単位とする重合体によつて固定された複合インプラントに關するものである。かかるインプラントは埋設型歯科インプラントとして有用である。

本発明にかかる埋設型歯科インプラントの例を¹図に示す。1はリン酸カルシウムからなる外層であり、底部をもつ筒状構造である。2はその内部にある金属基体であつて、1と同様に底部をもつ中空状構造となつてゐる。3は1と2とを合着さ

特開昭63-290559(3)

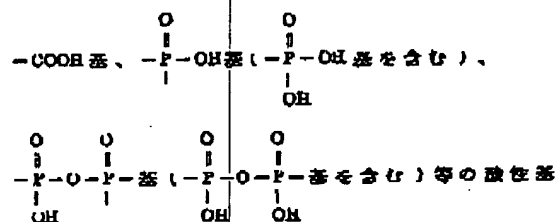
せる重合体層であつて、通常酸性基を有する(メタ)アクリル系モノマーを含有する接着剤または酸性基を有する(メタ)アクリル系ポリマーを溶解したモノマー液からなる接着剤を硬化させることによつて形成される。該埋設型歯科インプラントは通常該金属基体の上部が第2図のような構造をもつ接合で封鎖されて使用される。第3図は、歯冠を装着し得る支台であつて、第2図の栓をはずした後、該インプラントに装着される。該埋設型歯科インプラントは術式として第一回の手術で顎骨内粘膜下に埋入され、該インプラントと骨とが完全に癒着した後第2回の手術で第2図の栓がはずされ、そこに第3図の支台が装着される。

本発明の該埋設型歯科インプラントにおいて、外層のリン酸カルシウムは、カルシウムヒドロキシアパタイト、正リン酸カルシウムまたはこれらの混合物からなる焼結体の中から選ばれる。その内部にある金属基体はその材質としてチタン、チタン合金、コバルト-クロム合金等が用いられる。該金属基体の内面はねじ切りされていることが好

ましいがとくにその必要はない。該金属基体に用いられる栓の材質は該金属基体と異なっていることが好ましいが、他の金属あるいはシリコンゴム、プラスチック等他の材料であつてもよい。該栓の先端部は該金属基体内面の底部に接する必要はなくそれよりも短かくてよい。該金属基体内面に装着される支台は、該金属基体と同じ材質であることが好ましい。該金属基体内面がねじ切りされている場合は上記の栓の場合と同様、該支台の突出部を同じピッチでねじ切りをして使用される。該金属基体に該支台を装着させる他の方法として本発明に用いられる接着剤、その他の接着剤等による接着がある。ねじと接着剤とを並用して接着することも可能である。該金属基体の内面がねじ切りされている場合は、該栓は同じピッチをもつようにねじ切りされて使用することができる。

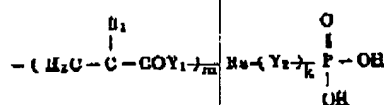
本発明の特徴はリン酸カルシウムからなる外層とその内部にある金属基体とが酸性基を有する(メタ)アクリル系モノマー単位を主成分とする重合体によつて固定されていることである。

該重合体における酸性基とは水と接触した場合、水のpHを5以下に低下させる官能基を意味し、



の他に $\begin{array}{c} \text{O} & \text{O} \\ \parallel & \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{基} \end{array}$ 等の酸無水物基、 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{P}-\text{X} \end{array}$ 、 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{X} \end{array}$ (ただしXはF、Cl、BrまたはIを意味す) 基等の酸ハロゲン基も包含する。上述の酸性基の

なかでも $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{P}-\text{OH} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ 基がとくに好ましい。かかる酸性基を有するモノマー単位としては、

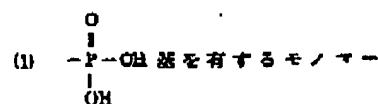


[ただし、 B_1 はHまたは CH_3 を意味し、 B_2 は炭素数2~40の $(m+1)$ 価の有機基を意味す。 Y_1 、 Y_2 はO、SまたはNbb(Bb はHまたは炭素数1~4のアルキル基)を意味し、 m は1~4の整数、 k は0または1を意味す。]

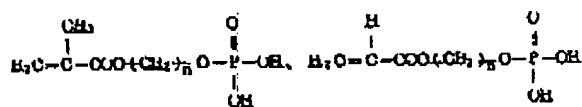
で表わされるモノマー単位を含む重合体が接着強度に優れている。特に接着力に耐水性が要求される場合には B_2 が4~40 $(m+1)$ 価の有機基であることが好ましい。

本発明においては、リン酸カルシウム外層と金属基体とを固定させる重合体層は前述のように通常酸性基を有する(メタ)アクリレート系モノマーを含有する接着剤を重合硬化させることによつて形成され、これによりリン酸カルシウム外層と金属基体とが固定される。

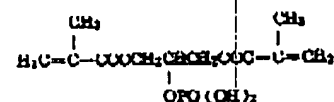
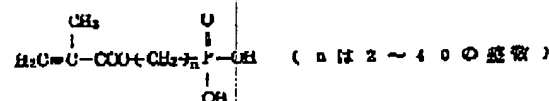
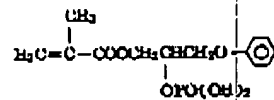
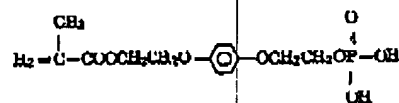
モノマーの具体例としては次の化合物が例示される。



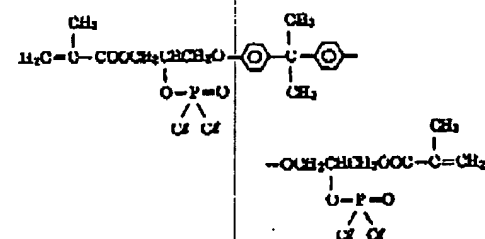
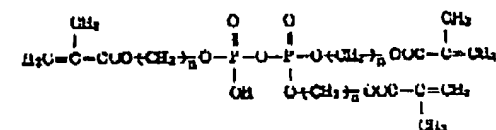
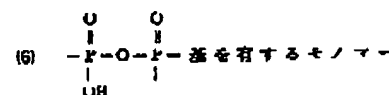
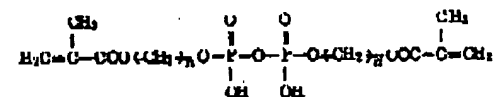
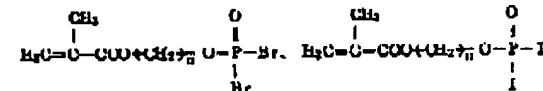
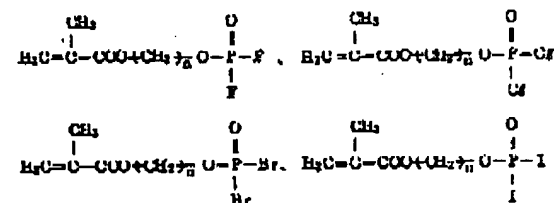
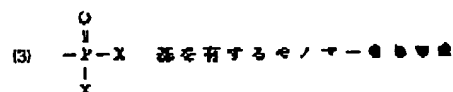
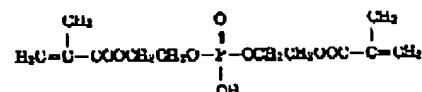
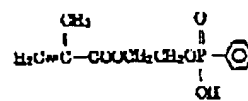
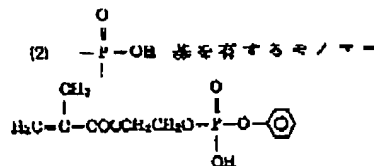
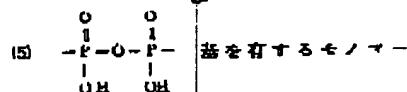
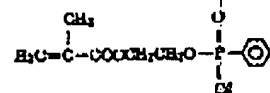
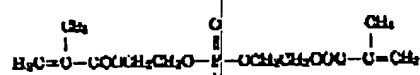
特開昭63-290559(4)



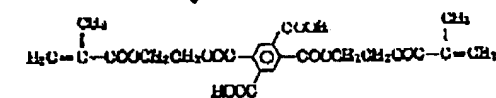
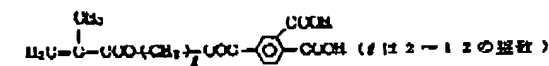
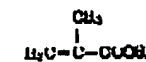
(nは2~40の整数)



(ただし、nは2~20の整数)

(4) $-\text{P}-\text{X}$ 基を有するモノマー

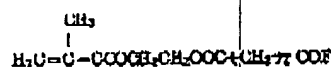
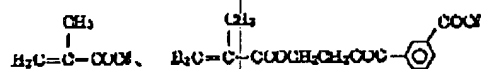
(nは2~20の整数)

(7) $-\text{COOH}$ 基を有するモノマー

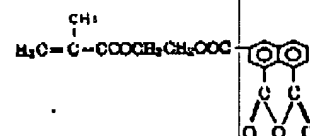
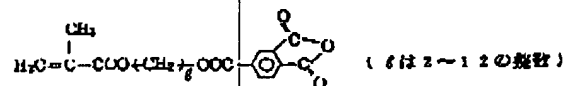
特開昭63-290559(5)



(3) $-\text{C}-\text{X}$ 基を有するモノマー



(9) $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ 基を有するモノマー



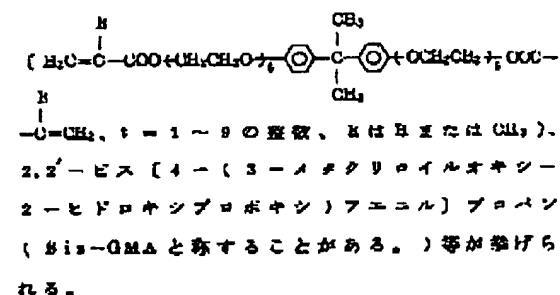
等を得ることができる。

上述のような酸性基を有するモノマーは後述の如き希釈剤としての中性の(メタ)アクリレートモノマーに0.5重量%以上配合して用いられる。

酸化物-アミン-スルフィン酸塩の系が好ましく用いられる。また本発明に用いられる接着剤には石英粉末、ガラス粉末等のファイラーが添加されていてもよいので、形成された重合体層中には無機ファイラーが含まれてもよい。

また、本発明における重合体層は、酸性基を有する(メタ)アクリル系モノマー単位を有する重合体を、該重合体を溶解するモノマーに溶解してなる接着剤を重合硬化しても形成される。酸性基を有する(メタ)アクリル系モノマー単位を有する重合体は前述の酸性基を有する(メタ)アクリル系モノマーを一成分として用いることによつて形成できるが、酸解性の点から一官能性のモノマーを用いるのが好ましい。また、酸性基を有するモノマー単位は前述の場合と同様数種のモノマーに形成される重合体中に0.5重量%以上含まれるようにすることが好ましい。上記酸性基を有するモノマーは前述の如き中性の一官能性の(メタ)アクリルモノマーと共重合されるのが好ましく、かくして形成された重合体は種々の(メタ)アクリル系

中性モノマーとしてはメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、2,2'-ビス[(メタ)アクリロイルオキシ]プロパン



これらのモノマー組成物を重合硬化させる重合開始剤としてはBPO-アミン系の他、トリブチルボランや特公昭55-33362に開示されている過

のモノマーに溶解するので、適度な濃度に溶解され、重合開始剤が加えられて接着剤となる。かかる接着剤が重合硬化することにより、重合体層が形成されリン酸カルシウム外層と金属基体とを一体化することが可能である。この場合にも重合体層中には無機ファイラー等の各種添加剤が含まれていてよい。

以下、実施例により本発明を詳細に説明する。

(実施例)

実施例1

外径3.5mmφ、内径2.0mmφ、底面の厚さ1.5mm、長さ10mmからなるカルシウムヒドロキシアパタイト焼結体(相対密度97.5%、強度>99%)の内部に、外径1.8mmφ(上部のみ外径3.5mmφ)、厚み0.4mm、長さ8.9mmかつ内面が0.3mmのピッチでねじ切りしてある中空状チタン合金を下記組成を有する接着剤で接着させることによつて埋設型歯科インプラントを作製した。

接着組成

Bis-GMA

13.6重量部

特開昭63-290559(6)

| | |
|--------------------------------|---------|
| 1,4-ブタンジオール・ジメタクリレート | 12.1重量部 |
| 10-メタクリロイルオキシデシルジハイドロジェンホスフェート | 4.5 " |
| 過酸化ベンゾイル | 0.3 " |
| シラン処理石英粉末 | 100 " |
| ベンゼンスルフィン酸ナトリウム | 0.3 " |
| N,N-ジエタノール-p-トルイジン | 0.5 " |

一方、該インプラントに使用したものと同じチタン合金により、該インプラントの内面と同じピッチでねじ切りされた該インプラントの栓ならびに支台を作製した。第3図において該支台のaの部分4mm、bの部分8.1mm、cの部分は2.8mm、dの部分は3.5mmである。該埋設型歯科インプラントを猿の臼歯部に埋入し、埋入より6ヶ月間、支台へ歯冠を構築してから3ヶ月間観察したが、該インプラントの動揺脱落は全く認められなかった。

実施例2

実施例1において、下記の組成の接着剤を用いる以外は実施例1と同様の方法により人工歯根を作製した。

| | |
|--------------------|--------|
| ベンゾイルパーオキサイド | 0.4重量部 |
| ベンゼンスルフィン酸ナトリウム | 0.3 " |
| N,N-ジエタノール-p-トルイジン | 0.4 " |

該埋設型歯科インプラントを猿の臼歯部に埋入し、埋入より3ヶ月間、支台へ支冠を構築してから1ヶ月間観察したが該インプラントの動揺、脱落は全く認められなかった。

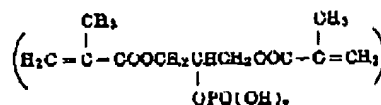
実施例4～6

実施例1において、接着剤の組成として10-メタクリロイルオキシデシルジハイドロジェンホスフェートの代りに、第1図に示したモノマーを使用する以外は、実施例1と同様の方法で人工歯根を作製した。

接着剤組成

下記式で表わされる接着性モノマー

2.5重量部



| | |
|----------------|--------|
| メチルメタクリレート | 47.5 " |
| ポリメチルメタクリレート粉末 | 5 " |
| トリメチルポラン | 5 " |

該埋設型歯科インプラントを猿の臼歯部に埋入し、埋入より2ヶ月間観察したが、該インプラントの動揺脱落は全く認められなかった。

実施例3

実施例1において、下記の組成の接着剤を用いる以外は実施例1と同様の方法により人工歯根を作製した。

接着剤組成

| | |
|--------------------------------|--------|
| Bis-GMA | 17 重量部 |
| ネオペンチルグリコールジメタクリレート | 13 " |
| 8-メタクリロイルオキシヘキシルジハイドロジェンホスフェート | 2.8 " |
| シラン処理した石英粉末 | 100 " |

第1図

| 実施例 No. | 酸性基を有する単量体 |
|------------|--|
| 4 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{P}(\text{OH})(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5) \end{array}$ |
| 5 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{P}(\text{OH})_2 \end{array}$ |
| 6 | $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \qquad \qquad \text{CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{COOCH}_2(\text{CH}_2\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OOC}-\text{CH}_2) \end{array}$ |

実施例1と同様の方法で動物実験をおこなった結果、実施例1と同様の効果を得られた。

(発明の効果)

本発明によりリン酸カルシウム層と金属部材とが連続に一体化された複合インプラントが得られた。

4. 図面の簡単な説明

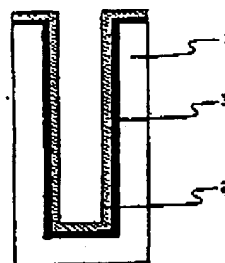
第1図は本発明に係る複合インプラント(埋設

特開昭63-290559(7)

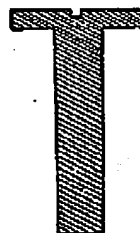
図1は、図1(a)の一例を示す断面図であり、図2は、図1(a)で示されたインプラントを封鎖するために用いられる栓の一例を示す断面図であり、図3は、図1(a)で示されたインプラントに装着される支台の一例を示す断面図である。

特許出願人 株式会社 クラレ
代理人 弁護士 本多 隆

第 1 図



第 2 図



第 3 図

